Lane Medical Library

Aus dem Zahnärztl. Institut der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg
Direktor: Prof. Dr. Heinroth

Die Korrosion und ihre Erscheinungsformen an sogenannten Goldersatzmetallen in der Zahnheilkunde

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde

einer

Hohen Medizinischen Fakultät der Vereinigten
Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Rudolf Brauer
Zahnarzt
aus Merseburg

1933

Merseburger Druck- und Verlagsanstalt GmbH.

Referent: Prof. Dr. Heinroth
Korreferent: Prof. Dr. Kochmann

Ebenso alt wie die Geschichte der Menschheit ist, ebenso alt sind ihre Krankheiten und die Versuche, die dadurch bedingte Situation zu erkennen, um helfend eingreifen zu können. Daß man sich selbst schon relativ frühzeitig damit befaßte einen Zahnersatz herzustellen, weiß W a n n e n m a c h e r wie folgt zu berichten:

„Die ältesten Funde von Zahnersatz stammen von den Etruskern, die auch in der Goldschmiedetechnik Künstlerisches geleistet haben. Ein Stück bei Tarquinii gefunden, etwa aus dem 9. Jahrhundert v. Chr., könnte als Brückenersatz angesprochen werden: 2 Goldstreifen von 5 mm Breite verlaufen auf der lingualen und labialen Seite der unteren Frontzähne, die 4 Schneidezähne und den rechten Eckzahn umfassend, und sind an beiden Enden vereinigt. Durch vier Querstreifen werden fünf Fächer für die einzelnen Zähne abgeteilt. Die beiden mittleren Schneidezähne sind dadurch ersetzt, daß 2 menschliche Zähne, vielleicht die herausgefallenen Zähne des Brückenbesitzers selbst, mittels quer durch den Zahn verlaufende Goldnietstifte befestigt sind. Der eine Ersatzzahn ist an dem Objekt heute noch erhalten, während der zweite fehlt, und nur noch der Nietstift vorhanden ist. Alle übrigen Funde etrurischen Ursprungs weisen eine ganz ähnliche Konstruktion auf, eine Verbindung von Goldstreifen und Ersatzzähnen, die entweder von Menschen oder Tieren (Kalb) stammen."

Bei den Römern treffen wir die ersten Versuche einer konservierenden Zahnbehandlung an. Sie füllten die Cavitäten mit einem in Wolle eingewickelten Stück Schiefer, Wachs und anderen Materialien an. Als dauerhaftes Füllmaterial fand dann im 15. Jahrhundert das Gold seinen Eingang in die Zahnheilkunde, das in späteren Zeiten noch durch Blei und Zinn ergänzt wurde, und erst in neuester Zeit lernte man Amalgame verwenden. Man kann annehmen, daß alle diese und noch andere Metalle wohl ziemlich wahllos Verwendung im Munde des Patienten gefunden haben, wenn sie zweckentsprechend schienen. Wir wissen heute, daß diese eingebrachten Materialien keineswegs reaktionslos im Munde liegen. Früher beobachtete „Ströme" z. B. beim Berühren von Füllungsmaterial mit dem Instrument wurden als Zufallsprodukt festgestellt und vielleicht auch gedeutet, aber gewiß sind manche hieraus resultierende Metallintoxikationen entweder gar

nicht zur Beobachtung gekommen oder nicht als solche erkannt worden, wie weiter unten noch besonders ausgeführt werden wird.

Die Tatsache, daß Metalle und Metallegierungen durch selbst sehr schwache Säuren, Basen, Salzlösungen oder feuchte Gase angegriffen und gelöst oder z. T. gelöst werden, kurz, daß sie korrodieren, ist, übertragen auf die Zahnheilkunde, so eminent wichtig, daß wir in der Verwendung der Metalle für unsere Zwecke sehr auswählend sein müssen, was namentlich für die sogen. „Goldersatzmetalle" gilt, wollen wir den Patienten vor Schaden bewahren.

Was verstehen wir nun unter Korrosion und welcher Art sind die sich dabei abspielenden Vorgänge?

Man hat zur Erklärung dieser Erscheinungen Theorien aufgestellt, deren einleuchtendste und umfassendste die elektrolytische ist; daneben existieren noch die Kolloidtheorie und sogar eine biologische, nach der die Korrosion von z. B. Eisen auf der Tätigkeit von Organismen beruhen soll. Die elektrolytische Korrosionstheorie geht von der Tatsache aus, daß ein in einen Elektrolyten eintauchendes Metall das Bestreben hat, Ionen in die Lösung zu schicken kraft eines ihm innewohnenden Druckes, des sogen. elektrolytischen Lösungsdruckes. Die in die Lösung entsandten Metallionen besitzen positives Potential, laden also die Lösung positiv auf, während das Metall selbst sich negativ auflädet. Es kommt zwischen den beiden Ladungen von Metall und Flüssigkeit zur Bildung einer Potentialdifferenz, als deren Produkt es schließlich infolge der elektrostatischen Anziehung zur Ausbildung einer elektrostatischen Doppelschicht kommt, die es verhindert, daß weitere Ionen in die Lösung geschickt werden können. Die elektrostatische Doppelschicht wirkt also dem Lösungsdruck entgegen, so daß praktisch, wenn beide Größen gleich sind, ein Gleichgewichtszustand eintritt, bei dem kein Metall sich mehr auflösen würde. Dieser Zustand erfolgt auch sehr bald, wenn der Elektrolyt schwach ist, z. B. bei Leitungswasser.

Anders verhält es sich, wenn ein Metall in die Lösung seiner Salze eintaucht, d. h. im Elektrolyten schon gleichartige Metallionen vorfindet. Sie üben einen osmotischen Druck aus, haben gleichsam das Bestreben, aus der Lösung zu verschwinden, die Konzentration zu verringern, und wirken natürlich dem Lösungsdruck entgegen. Kommen also, falls der Lösungsdruck größer ist als der osmotische Druck, Metallionen in die Lösung, so verstärken sie dadurch den osmotischen Druck und wirken dem Lösungsdruck entgegen, bis ein Ausgleich zwischen beiden geschaffen ist. Ist dagegen der osmotische Druck

größer als der Lösungsdruck, so kommt es zur Ausscheidung von Metallionen aus der Lösung auf das Metall, wodurch das Metall positives und die Lösung negatives Potential erhalten.

Die Größe des Lösungsdruckes der einzelnen Metalle zeigt bei äquivalenter Ionenkonzentration verschiedene Werte. Als Beispiel mögen Zink und Kupfer dienen. Zn nimmt in seiner Lösung negatives Potential an, weil der Lösungsdruck seiner Ionen größer ist als der osmotische Druck, während Cu in seiner Lösung positives Potential zeigt, weil, entgegengesetzt, der osmotische Druck seiner Ionen größer ist als ihr Lösungsdruck. Allgemein läßt sich sagen, daß alle leicht oxydierbaren Metalle sich negativ aufladen, die Edelmetalle dagegen positiv. Aufgeführt in der elektrochemischen Spannungsreihe ergibt sich folgendes Bild:

Kalium	Zinn	Gold
Barium	Blei	Silber
Mangan	Nickel	Arsen
Aluminium	Kobalt	Kupfer
Magnesium	Eisen	Wismut
Kalzium	Chrom	Antimon
Natrium	Zink	Wasserstoff

(nach A. Pollitt)

Jedes vorangehende Metall ist elektronegativer als das folgende, d. h. tauchen zwei von den oben angeführten Metallen in einen beliebigen Elektrolyten, so wird das in der Spannungsreihe vorangehende sich auflösen, d. h. Anode für den im Elektrolyten fließenden Strom sein, und hat außerdem die Eigentümlichkeit, das nachstehende in metallischer Form aus seiner Lösung auszufällen. Dieser letztere Vorgang kommt so zustande, daß nämlich durch das Hinzutreten der Ionen des sich auflösenden Metalls das Gleichgewicht der schon in Lösung befindlichen Ionen des andern, die einen höheren osmotischen Druck besitzen, gestört wird, sie entionisieren sich, d. h. sie geben ihre elektrische Ladung ab, sie treten aus der Lösung heraus und schlagen sich in metallischer Form auf dem unedleren Metall nieder.

Taucht z. B. ein Eisenstab in eine Kupfersulfatlösung, so erscheint nach einiger Zeit das eintauchende Stück völlig von metallischem Kupfer überzogen. Reibt man den Kupferüberzug ab, so sieht man, daß das Eisen kleine Rauhigkeiten aufweist als Zeichen dafür, daß etwas davon in Lösung gegangen ist.

Daß es bei solchen Vorgängen bis zu ausgedehnten Zerstörungen des Metalls kommt, mögen zwei Beispiele zeigen und zugleich dartun,

daß diese Art des Metallzerfalls auch sehr kostspielig werden kann. Die Schiffsschrauben bestehen aus Bronce und zeigen nach längerer Zeit des Gebrauches lochartige, kraterförmige Vertiefungen, für deren Zustandekommen man zunächst Wirbelströmungen des Wassers verantwortlich machte, bis man schließlich einsah, daß Schiffskörper und Schiffsschraube als zwei verschiedene Metalle in den Elektrolyten Meerwasser eintauchen, der wegen seines Gehaltes an Cl-Ionen besonders stark korrodierend wirkt.

Dann zur Frage der Rostbildung! Das Eisen ist besonders wenig widerstandsfähig. Während Blei, Kupfer, Aluminium sich an der Luft mit Oxyd- oder ähnlichen Schichten überziehen, die das darunter Liegende vor dem weiteren Angriff schützen, bilden sich auf Eisen und Stahl lockere hygroskopische Rostschichten, die die weitere Zerstörung des Metalls sogar fördern und es in die stabilere Verbindung, das Oxyd, überführen helfen. Bedenkt man, daß sich diese Vorgänge relativ rasch abspielen, daß andererseits zur Erzeugung von 1 t Stahl 4 oder 5 t Kohle notwendig sind und daß der Fortschritt der Zivilisation an die Kohlevorräte gebunden ist, so erkennt man leicht, daß hier bedeutende Werte zugrunde gehen. Durch Rostschutzmittel und Überziehen mit dem Eisen gegenüber unedleren aber wetterbeständigen Metallen, z. B. Zink, kann man zwar das Rosten hintanhalten aber nicht verhindern, denn sobald der Zinküberzug verletzt ist, setzt die Korrosion hier besonders heftig ein.

Von unseren Ingenieuren ist die Wichtigkeit der Korrosionsfrage immer deutlicher erkannt worden, auch schon deshalb, weil beispielsweise das Bedürfnis nach Rohren aus korrosionsfestem Material in der chemischen Industrie immer dringlicher wurde. So kommt den sogen. nichtrostenden Stählen, den Chrom-Nickelstählen, daher höchste Bedeutung zu; sie erweisen sich außerdem heißen Dämpfen, heißer Natronlauge usw. gegenüber als wärmebeständig.

In den „Technischen Blättern, Wochenschrift zur Deutschen Bergwerks-Zeitung" 1933, Seite 427, findet sich eine Notiz über ein neuerdings auch korrosionsfest herzustellendes Leichtmetall, das Hydronalium, eine Aluminium-Magnesiumlegierung, in der es bei der Besprechung des Metalles heißt:

„Das dritte Problem betraf die gefürchtete interkristalline Korrosion. Seine Lösung gelang erst neuerdings, nachdem die Metallforschung geeignete Wege gewiesen hatte. Es ist die allgemeine Auffassung, daß die Korrosionsbeständigkeit einer Legierung um so höher ist, je homogener der Werkstoff im metallographischen Sinne ist. Hydronalium besteht nach dem Erstarren aus zwei Kristallarten, durch

Glühen kann man eine von ihnen in das Grundgefüge übergehen lassen, beim Anlassen scheidet sie sich wieder aus. Man nahm nun ursprünglich an, daß dieser letztere heterogene Zustand korrosionstechnisch besonders gefährlich sei. Diese Ansicht erwies sich jedoch als falsch. Man fand vielmehr, daß im Falle der Magnaliumlegierung gerade der homogene Zustand für viele Mißstände verantwortlich zu machen ist und daß die besten Ergebnisse, insbesondere hinsichtlich der Gefahr interkristalliner Korrosion, dann erhalten werden, wenn eine bestimmte kritische Ausscheidungsmenge der zweiten Kristallart („kontrolliert heterogenes Gefüge") vorhanden ist. Die Arbeitshypothese, welche man aus diesen Befunden entwickelte, geht dahin, daß selbst beim homogenen Gefüge die Verteilung des Magnesiums nicht gleichmäßig sei, sondern von Korn zu Korn Unterschiede aufweise, die durch das von ihnen bedingte „Konzentrationsgefälle" die interkristalline Korrosion hervorrufen; das Gefüge gleicht — bildlich gesprochen — verschieden hoch angefüllten Töpfen. Will man diesen unterschiedlichen Füllungsgrad zuverlässig beseitigen, so bringt man die Töpfe zum Überlaufen. Dann bleibt zwar etwas zwischen den Töpfen, aber der verschiedene Füllungsgrad von Topf zu Topf, das Konzentrationsgefälle von Korn zu Korn beim Metallgefüge ist beseitigt. Diese Arbeitshypothese hat sich als außerordentlich fruchtbar erwiesen."

Es ist ein ganz neuer Gedanke, der mit dem „kontrolliert heterogenen Gefüge" hier auftaucht, und er gilt natürlich nur für diese Legierung; wir müssen für die anderen Metalle, vorläufig jedenfalls, an der Forderung nach homogenen Mischkristallen festhalten, um der Korrosion möglichst wenig Angriffsfläche zu bieten.

Die Schnelligkeit des eintretenden Zerfalls hängt wesentlich vom Charakter des betreffenden Metalls ab, der Größe seines Lösungsdruckes, also auch seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe. Haben wir eine Legierung heterogenen Gefüges, keine homogenen Mischkristalle, unvollständige Auflösung der Komponenten, so sind diese Eigenschaften als korrosionsfördernd anzusprechen. Es entstehen unter diesen Voraussetzungen Lokalelemente, die den Zerfall des Metalls bewirken. Auch die vorangegangene mechanische Bearbeitung des Metalls, Hämmern oder Walzen, die Art der Elektrolyten, ob alkalisch oder sauer, Druck und Temperatur sind alles sehr wesentliche Punkte bei der Beurteilung der Frage, ob starke oder weniger starke Auflösung eintreten könnte.

Die Kenntnis dieser Dinge gibt uns nun die Möglichkeit einer Erklärung, wie es kommt, daß unsere Metalle so entwertet werden

und daß wir bis jetzt nicht verhindern können, daß es geschieht. Alle diese Vorgänge mit ihren Folgeerscheinungen pflegt man mit dem Worte „Korrosion“ zu belegen, obwohl es schwer ist, genau genug zu definieren, was wir darunter verstehen wollen, denn die mechanische Zerstörung der Metalle stellt eine Zerfallsform eignen Charakters dar, die aber praktisch oft nebenherläuft, und chemische Angreifbarkeit durch Säuren, Basen usw. schlechthin ist es auch nicht. Vielleicht definieren wir die Korrosion als eine ungewollte Oberflächenerscheinung, die primär darauf beruht, daß Metalle oder Legierungen ganz oder teilweise oder ihre Bestandteile durch Berührung mit einem Elektrolyten aufgelöst werden.

In welcher Form treten uns nun auf unserm Gebiete derartige Korrosionserscheinungen entgegen?

Wir haben im Speichel, den wir als ein an Kohlensäure gesättigtes Alkali ansprechen können, das außerdem noch Phosphate und Sulfate enthält, einen Elektrolyten, der in seiner Zusammensetzung noch individuellen Schwankungen unterworfen ist und außerdem durch Einnahme salziger oder saurer Speise sowie bei pathologischen Prozessen in der Mundhöhle dauernder Veränderung unterliegt. Bringen wir nun ein Metall in Gestalt einer Krone, einer Füllung oder eines Regulierungsapparates ein, so sind damit die Voraussetzungen für die Einleitung oben ausgeführter Vorgänge gegeben, vorausgesetzt, daß es sich nicht um die Einbringung eines reinen edlen Metalles handelt. Wir verwenden ja aber Legierungen, die die oben angeführten Mängel aufweisen können, wir haben Lotnähte und damit zwei verschiedene Metalle, oder es befinden sich überhaupt schon andere Metalle, z. B. Amalgamfüllungen, im Munde, zu denen wir nun noch ein völlig anderes Metall bringen. Zu alledem kommt noch die Spültätigkeit des Speichels als verstärkendes Moment hinzu, das es verhindert, daß sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Lösungsdruck und osmotischem Druck herausbilden könnte. Haben wir daher Orte verschiedenen Potentials im Munde, so werden uns die Folgen elektrolytischer Korrosion in Gestalt von Verfärbungen des Metalls entgegentreten. Es handelt sich hierbei meistens um Kupfer, das nun aus der Goldlegierung oder vom Goldersatzmetall stammen kann, und durch H_2S angegriffen worden ist. Bei Ersatzmetallen auf Cu—Zn Basis ist schon des öfteren festgestellt worden, daß große lochartige Anfressungen des Metalls nicht etwa durch mechanische Abnutzung, sondern durch elektrolytische Korrosion hervorgerufen worden sind. Daß Kupferamalgamfüllungen, die an sich schon leider wenig resistent sind, die häufigste Veranlassung zur Einleitung solcher Prozesse geben,

konnte auch an einem am hiesigen Institut zur Beobachtung gekommenen besonders krassen Falle wieder bestätigt werden. Der Patient H. erschien etwa 14 Tage nach Einsatz einer Goldkrone und gab an, daß seine Goldkrone braunschwarz verfärbt sei und er die Empfindung habe, als ob er die Fahnen einer Taschenlampenbatterie berühre, wenn er mit der Zunge die Gegend des überkronten zweiten Prämolaren abtaste. Die Untersuchung ergab, daß der benachbarte Molar eine große Cu.-Amalgamfüllung trug. Nach Entfernen der Füllung hörten die bestehenden subjektiven Beschwerden sofort auf, die nachpolierte Krone blieb blank, auch nachdem der Molar eine Kauflächengußfüllung aus Deufa-Metall bekommen hatte, das sich ebenfalls gut trug. Die Nachuntersuchung nach 5 Monaten ergab den gleichen Befund.

Ein Blick in unsere Fachliteratur gibt uns nicht nur wertvolle weitere Beispiele von der Auswirkung solcher Korrosionsvorgänge, sondern lehrt uns auch, daß ein Meinungsstreit unter den Praktikern fortbesteht darüber, ob diese elektrolytischen Vorgänge zu vernachlässigen sind, wenn sie nun gerade einmal keine sichtbaren Zeichen ihrer Existenz liefern. Kerkhoff und Philipp wollen, ohne schädliche Wirkung festgestellt zu haben, seit einer Reihe von Jahren Goldmantelkronen mit Amalgamaufbiß verwenden und empfehlen sie zur Nachahmung. Allerdings hatten sie vor Einbringung des Amalgams den Ring mit Lack isoliert und glauben, daß der Amalgamaufbiß nach dem Erhärten dem Goldring namentlich inbezug auf das Quecksilber nichts mehr anhaben könne. Eingetretene Verfärbung führt Philipp auf die Verarbeitung minderwertigen Amalgams zurück, das zuviel Kupfer enthalten habe.

Mit Recht äußerten sofort Sikora und Heintz starke Bedenken und wiesen auf die sich entwickelnden elektrolytischen Vorgänge hin, und das war noch notwendig zu einer Zeit, in der unsere erfahrenen Metallurgen nur noch gleichkarätiges Gold für Ring, Deckel und Lot verwendet wissen wollen! Ehe man sich zu solchen gewagten Kombinationen entschließt, sollte man doch lieber zu einem Ersatzmetall greifen, von dem man weiß, daß es korrosionsfest, aber nicht ganz farbbeständig ist, und lieber die geringe Verfärbung mit in Kauf nehmen. Es sei in diesem Zusammenhang gleich an die Checo-Legierung erinnert oder an die sogen. Weißgolde, die in der Hauptsache Palladiumlegierungen sind und sich ebenfalls ausgezeichnet verarbeiten lassen.

Man muß ferner bedenken, daß die Farbbeständigkeit allein kein Maß für Korrosionsfestigkeit ist, im Gegenteil, eine blanke Randolfbrücke ist eher das Anzeichen für eine schnelle Auflösung als für

Mundbeständigkeit. An dieser Stelle sei auch gleich ein Wort über die Kombination Wipla-Gold eingefügt. Es mag schon richtig sein, daß die experimentell festgestellte Potentialdifferenz zwischen beiden Metallen zu Besorgnissen keinen Anlaß gibt; dem ist aber entgegenzuhalten, daß die Erfahrungen der Praxis häufig genug von diesen Annahmen abweichen. Der Patient wird etweder durch „scheußlichen" Geschmack (Sikora, Zahnärztl. Rdsch. 1932/17, S. 686), also auftretende Geschmackstörungen veranlaßt, den Zahnarzt wieder aufzusuchen, oder er beobachtet selbst „kleine schwarze Auflagerungen und Löcher" an Lotstellen, die ihn bewegen, sich Aufklärung zu holen über diese Erscheinungen, wie es in hiesigem Institut geschehen ist. Die Probleme sind zu groß und wohl auch noch zu ungeklärt, als daß man solche Vorkommnisse mit Idiosynkrasie oder mangelhafter Mundpflege allein erklären kann Schönbeck warnt auch vor der Anwendung dieser Kombination.

Die aus diesen Vorgängen erwachsenden Schädigungen beurteilt man am besten nach lokalen und allgemeinen Erscheinungen. Als Folge der lokalen Reizung werden Gingivitiden und Stomatitiden beschrieben, ja, man prägte sogar den Ausdruck „Randolfgingivitis". In der Wiener Klinischen Wochenschrift 1932 Nr. 27, S. 842 berichtet K. Ullmann nach einem Demonstrationsvortrag in der Gesellschaft der Ärzte am 15. April 1932 über „Seltene und neuartige Formen der Leukoplakie" und deren Zustandekommen bei Anwesenheit mehrerer Metalle im Munde folgendes:

„Es entstehen ganz regelmäßig auch subjektive Erscheinungen wie metallischer Geschmack, besonders zu gewissen Tageszeiten, des Morgens im nüchternen Zustande, Appetitlosigkeit, Brennen oder unbestimmte Gefühle abnormer Art, Empfindlichkeit beim Essen, schließlich Entzündungen, Erosionen, entweder flächenhafte oder mehr fleck- und streifenförmige . . . Ich habe bis jetzt schon 12 unzweifelhafte Fälle dieser Art, zu denen noch 2 Fälle auffallender Pigmentationen hinzukommen, deren Klärung aber noch nicht zur Evidenz erfolgen konnte, da die Excision verweigert wurde . . . Histologisch erweisen sich die sicheren Leukoplakien als leicht hyperkeratotische oft mit Erosionen einhergehende Epithelveränderungen . . . Von Interesse ist, daß der Sitz der oft streifenförmigen, fleckförmigen Plaques am Zungenrande, auf der Zungenoberfläche, am Gaumen, in der Mitte oder fast an der Zahnreihe, sich ziemlich genau in der Verbindungslinie zwischen den beiden Metallbestandteilen befindet." Er kommt zu dem Schluß: „Es muß deshalb möglichst Ersatz von Amalgamplomben (!), Metallklammern aus Stahl, Stahlprothesen durch Zement,

Porzellan oder gleichartiges Goldamalgam gefordert werden, um den Fortbestand der elektrischen Ströme und damit weitere Schleimhautreizungen zu vermeiden oder solchen vorzubeugen."

Aber nicht nur lokale Schädigungen allein beobachtet man, sondern auch regelrechte Metallintoxikationen sind seit einer langen Reihe von Jahren bereits beschrieben worden. Es ist durchaus erklärlich, daß man trotz aller bestehenden Symptome einer solchen nicht an die Möglichkeit einer Metallintoxikation gedacht hat, weil jeder Anhaltspunkt für ihr Zustandekommen auch anamnestisch fehlte. Die eingesetzte Prothese ihrerseits brauchte entweder gar keine lokalen Erscheinungen zu machen, oder die ersten Anzeichen der Schädigung traten erst nach längerer Zeit des Tragens auf, nachdem genügend viel des korrodierenden Metalles verschluckt und angehäuft worden war. Es sind in der Literatur Fälle beschrieben, bei denen man die bestehende Bluterkrankung erst dann geheilt hat, als man auf Grund der Kenntnis vom Vorhandensein einer so zustandegekommenen Intoxikation nun kausale Therapie treiben konnte.

Von vielen Fällen sollen nur wieder einige, und zwar auszugsweise wiedergegeben werden:

Lippmann beschreibt in der Deutschen Medizin. Wochenschau 1930 Nr. 33 einen Fall, wo eine 62 Jahre alte Patientin im Oberkiefer eine Gold-, im Unterkiefer eine Kautschukprothese trägt. Als 1925 die untere Prothese zerbricht, wird für sie eine 40 g schwere Prothese aus reinem Zinn angefertigt. Danach treten Kopfschmerzen, Zittern, allgemeine Schwäche, Appetitlosigkeit, Übelkeit, Zungenbrennen und schwere Geschmacksstörungen auf, am Zungenrand blaue Pigmentflecke. Sonst kein Befund. Wegen einer angenommenen Nierenreizung 4 Wochen Bettruhe, in dieser Zeit verschwanden alle Beschwerden, da kein Gebiß getragen wurde. Später stellten sich die Beschwerden beim Tragen der beiden Prothesen wieder ein. Die Zinnprothese wird 1927 durch Kautschuk ersetzt, die Magenbeschwerden verschwanden sofort, die Geschmacksstörungen erst im Laufe von 1½ Jahren.

In einem anderen Falle kommt eine 55jährige Frau wegen Übelkeit, Brechreiz, Appetitlosigkeit, Speichelfluß, Metallgeschmack, Zungenbrennen, allgemeiner Schwäche und Gewichtsabnahme in die Sprechstunde. Innere Organe o. B. Im Munde leicht geröteter Rachenring, stark gerötete hintere Rachenwand. Die Patientin trägt seit 4 Wochen eine Brücke im Oberkiefer, die scheinbar aus Gold ist. Nach 2 Wochen wird die Brücke entfernt, da die Beschwerden stark zugenommen haben; nach einigen Tagen Appetitzunahme, 3 Wochen

später vollständiges Wohlbefinden ohne jede Störung. Die Prüfung ergibt, daß die Brücke aus „Randolfmetall" besteht. Eine später angefertigte Brücke aus Gold wird reaktionslos getragen. Der Verfasser schließt daraus, daß die entstehenden Ströme die nervösen Erscheinungen, Geschmacksstörungen und Zungenbrennen auslösen und nimmt an, daß die während langer Zeit verschluckten Kupfer- und Zinkmengen in ionaler Form chronische Vergiftungen hervorrufen können. In Nr. 51 derselben Zeitschrift bestätigt Ziebe als Zahnarzt die Annahme Lippmanns der toxischen Wirkung des Kupfers.

Einen ähnlichen Fall beschreibt Groß in der Zahnärztl. Rdsch. 1932 Nr. 3, S. 116. Eine Lehrerin leidet seit 2 Monaten an heftigsten andauernden, unerträglichen kolikartigen Leibschmerzen, hartnäckiger Obstipation, Appetitlosigkeit und an Schmerzen an beiden Beinen, das letzte Unwohlsein war übermäßig stark. Die Patientin selbst brachte ihr Leiden mit einer Brücke aus Ersatzgold in Zusammenhang, die ihr, nachdem vor mehreren Jahren schon eine Ersatzgoldbrücke eingesetzt und ohne Störungen getragen worden war, etwa 4 Monate vor Beginn der jetzigen Erkrankung von der Herstellerin auch der ersten Brücke eingesetzt worden ist. Immer stärker werdender schlechter Geschmack und die einsetzenden anderen Beschwerden ließen die Patientin zur Zahntechnikerin wieder zurückgehen, die die letzte Brücke stark angegriffen, schmierig belegt, rauh und angefressen vorfand, sie sogleich entfernte und jeder weiteren Kontrolle entzog. Die Untersuchung ergab als auffälligstes Symptom einen etwa 5 mm breiten, dunklen, typischen Bleisaum an der Mundschleimhaut des Ober- und Unterkiefers, im Urin fand sich Eiweiß stark positiv, im Sediment waren Erythrozyten und reichlich gekörnte Zylinder, der Hämoglobingehalt betrug 75 % , im Blutausstrich waren massenhaft basophil getüpfelte Erythrozyten zu sehen. Diagnose: Schwermetallvergiftung, und zwar Bleivergiftung mit Nephritis, spastischer Obstipation, Anämie und Neuritis. Unter der nun einsetzenden Therapie genas die Patientin innerhalb von 3 Monaten völlig.

Wannenmacher sei erwähnt, der in der Zusammenfassung seiner Arbeit bestätigt: „Tatsächlich sind Fälle von akuten Kupfervergiftungen beschrieben worden, ebenso akute Gingivitis und Stomatitis besonders unter Brücken von Ersatzgold".

Natürlich ist der Streit darüber, ob eine Ersatzgoldbrücke derartige schwere Erkrankungen hervorrufen kann, weder entschieden, noch hat er an Heftigkeit eingebüßt. So sei Grünfeld zitiert, der in der Erwiderung auf den von Groß beschriebenen Fall sagt: „Wer aber, wie ich, während der Blüteperiode der Randolfarbeiten mehrere

Hunderte von Randolfkronen oder Brücken in den Mund eingesetzt hat, der kann kaum von solchen horrenden Folgen berichten." Dem ist entgegenzuhalten, daß Grünfeld sicherlich nicht alle diese Arbeiten wieder zu Gesicht bekommen hat und infolgedessen auch über ihr Verhalten im Munde nicht endgültig aussagen kann. Zur Frage der in dem Falle beschriebenen heftigen Reaktionserscheinungen könnte vielleicht folgende Annahme zur Erklärung dienen: die erste jahrelang „reaktionslos" getragene Ersatzgoldbrücke korrodierte anscheinend wenig genug, damit der Körper die einverleibten Metallmengen gerade eben, vielleicht aber auch nicht einmal vollständig, eliminieren konnte. Als nun die zweite Brücke, über deren Metall leider nichts weiter gesagt werden kann, als daß es Ersatzgold war, eingesetzt worden ist, trat besonders starke Korrosion auf, wie aus dem oben angeführten Krankheitsbild ersichtlich ist. Der an sich geschwächte Körper konnte sich der Menge nicht mehr erwehren, es setzte relativ schnell eine Anhäufung von Metall ein, die dann die heftigen Erscheinungen hervorrief.

Trotz aller theoretischen Erwägungen, die dagegen sprechen mögen, bleibt bestehen, daß Patienten durch aus „Ersatzgold" angefertigte Prothesen schwer geschädigt worden sind, und diese Erkenntnisse allein müßten genügen, uns vor der Anfertigung solcher Arbeiten, die jahrelang im Munde verweilen sollen, nachdrücklichst zu warnen.

Es fehlte nicht an Versuchen, die z. B. bei der Anfertigung von Kieferbruchschienen so geeignet erscheinenden „Ersatzgolde" dennoch verwendbar zu machen, indem man ihre Korrosion zu verhindern versuchte. Von ganz vorübergehendem Erfolge und durchaus ungeeignet war daher das Überziehen der Prothese oder Schiene mit farblosem Lack. Besseren Erfolg erzielten F e n c h e l und D i r k s durch Anbringung eines Sammelpunktes für den entstehenden Strom. F e n c h e l sagt dazu: „Ängstliche Gemüter brauchen an jeder unechten Brücke nur einen Minuspol in Gestalt einer einzigen dünnen Goldplatte irgendwo anzulöten. Sie haben alsdann den Sammelpunkt für die elektrolytischen Niederschläge der unedlen Pluspole". Und D i r k s: „Seit einiger Zeit habe ich an die meisten im hiesigen Institut gefertigten Kieferbruchschienen ein Stückchen Zink an irgendeiner Stelle festlöten lassen".

Eine andere Möglichkeit, auf die Schönbeck verweist und die auch am hiesigen Institut zur Anwendung gelangt, ist das Vergolden. Die Vergoldung muß gut sein, damit sich bei etwaiger mechanischer Be-

anspruchung die dünne Schicht Goldes nicht abscheuert, weil dann einer einsetzenden Korrosion unbeabsichtigterweise Vorschub geleistet worden ist. Dieser letzte Weg ist bei guter Vergoldung auch der beste.

Welche Forderungen muß man also an ein brauchbares sogen. Goldersatzmetall stellen?

Es muß in erster Linie relativ korrosionsfest sein und das wird es um so eher sein, je näher zusammen seine Legierungskomponenten in der elektrochemischen Spannungsreihe stehen. Dann soll es homogenen Aufbau haben, homogene Mischkristalle bilden können, ungiftig und farbbeständig bleiben. Ferner soll es sich durch gute Verarbeitbarkeit und Preiswürdigkeit auszeichnen. Bevor es zur Verarbeitung kommt, muß unbedingt sein Wesen durch die allgemein üblichen Untersuchungsmethoden geklärt sein. Als unentbehrlich dabei zeigt sich der Laboratoriumsversuch, bei dem man die Größe der eintretenden Korrosion bei verschiedenen Elektrolyten zu ermitteln sucht unter Berücksichtigung der mechanischen Bearbeitung und der Wärmebehandlung. Als ergänzend tritt die metallographische Untersuchung hinzu; besondere Berücksichtigung erfordert die Beurteilung der Legierungskomponenten bezüglich der Giftigkeit.

Die experimentelle Untersuchung

von Deufa, Würzburger Weißmetall, Checo-Legierung, Pallodont, Gold

Ehe wir zu dem praktischen Teile dieser Arbeit, der experimentellen Untersuchung einiger Goldersatzmetalle, übergehen, seien einige einleitende Bemerkungen gestattet. Man hat schon frühzeitig zum Teil allerdings nur zu Regulierungszwecken andere Metalle als das Gold verwendet. Teilweise waren es die äußeren Verhältnisse, wie z. B. die Zeit während des Krieges, teilweise die pekuniären Verhältnisse des Patienten, die dazu zwangen. Betrachten wir die Reihe der sogenannten Goldersatzmetalle, so unterscheiden sie sich zunächst in solche, die auf Kupfer-Zinkbasis sich aufbauen, so z. B. Chrysit, Wiegold, Kosmos und Randolf, also regelrechte Messinglegierungen darstellen, und solche, die eine Silberbasis haben, z. B. Checo, Degussa-Silberlegierung und Würzburger Weißmetall. Unbegreiflicherweise suchte man bei den Messinglegierungen die Farbe des Goldes nachzuahmen und ließ seine sonstigen Eigenschaften, die es so schätzungswert in der Zahlheilkunde machen, völlig unberüchsichtigt. Die Folgen waren, wie an anderer Stelle gezeigt, geradezu unglaublich, wenn man bedenkt, daß auf diese Weise der Patient Metallintoxikationen unterworfen war, wenn die betreffenden Arbeiten nur lange genug getragen worden waren oder die Beschaffenheit des Speichels oder die Anwesenheit noch anderer Metalle besonders heftige Reaktionen auslösten. Auf Grund eingehender Korrosionsversuche erkennt Wannenmacher: „daß die Messinglegierungen auf Grund ihrer mehr oder weniger starken Auflösungstendenz und der damit verknüpften Intoxikationsgefahr für Zahnersatzarbeiten, die längere Zeit (Jahre) im Munde verbleiben sollen, verworfen werden müssen". Er stellt sich damit auf Schönbecks Standpunkt, daß in der Verwendung von „Goldersatzmetallen" (Messinglegierungen) eine nicht unerhebliche Gefahr liegt. Auch Zehle kommt zu dem Schluß, daß die von ihm untersuchten Messinglegierungen ihn unglaublich enttäuscht haben. Man geht wohl nicht zu weit in der Behauptung, daß es ein „Goldersatzmetall" der Messinggruppe gar nicht gibt, wenn man seine Komponenten kritisch betrachtet.

Die mangelnde Widerstandsfähigkeit gegen elektrochemische Einflüsse ließ bald zu anderen Ersatzmetallen greifen. Wannenmacher und Zehle stellten dann mit einigen Legierungen der Silbergruppe Korrosionsversuche an und fanden, daß diese in Bezug auf Korrosionsfestigkeit einen erheblichen Fortschritt darstellten, rügen aber die mangelnde Farbbeständigkeit. Im Munde des Patienten treffen wir stets Schwefelwasserstoff, hervorgerufen durch sich zersetzendes Eiweiß an, und gerade der Schwefelwasserstoff in statu nascendi ruft diese häßlichen, oft schwer zu entfernenden Verfärbungen aus Schwefelsilber hervor. Der Grad der Verfärbung hängt selbstverständlich von den jeweiligen Mundverhältnissen, der Mundpflege und der Politur der Arbeit ab.

Viel Beachtung fand die von Schönbeck im Jahre 1922 zusammengestellte Silberlegierung, die den Namen „Checo-Legierung Nr. 47" führt. Pfaff weiß von seinen guten Erfolgen mit Checo zu berichten und betont, „daß die Edellegierung Checo-Legierung Nr. 47 vorzügliche Eigenschaften besitzt und daß derjenige, der gründlich über sie Bescheid weiß, in ihr ein zuverlässiges und korrosionsfestes Material besitzt".

Die „Esge-Legierung", das Würzburger Weißmetall, besteht auch zum größten Teil aus Silber. Die Vermutung, daß auch diese Legierung wenig farbbeständig sein wird, liegt nahe. Jedoch rühmt ihr Grötschel nach, daß sich die Farbe bei einigermaßen pünktlicher Zahnpflege sehr gut halte.

Das Bestreben, das Silber möglichst aus den Legierungen fortzulassen, führte dann zur Herstellung des „Deufa-Metalls". Die Stellung seiner Komponenten Platin—Antimon—Zinn in der Spannungsreihe ist nicht so günstig wie die bei der Checo-Legierung. Das Experiment müßte eben die Klärung bringen, ob die ihm auf Grund des Fehlens von Silber nachgesagte Farbbeständigkeit nicht auf Kosten der Korrosion geht, bezw. sich noch in erträglichen Grenzen hält. Dank seines niedrigen Schmelzpunktes eröffnen sich für Deufa gute Verwendungsmöglichkeiten beim Guß von Kronen mit nahtlos gezogenen Ringen aus Stahl, da bei vorsichtigem Erwärmen der Hohlform keineswegs die Temperatur erreicht zu werden braucht, bei der die Korrosionsfestigkeit des Stahles verloren geht, und das ist erst beim Anlassen auf 600 Grad der Fall.

Allmählich begann man immer mehr das Hauptaugenmerk auf die mechanischen Eigenschaften der an die Stelle des Goldes tretenden Metalle zu richten und schuf die vergütbaren Weißgolde, in der Haupt-

sache Palladium-Gold-Silberlegierungen, deren eines, das „Pallodont", mit in den Kreis der Betrachtungen gezogen worden ist. Es ist kein Zweifel, daß die durch die Vergütbarkeit gewährleisteten mechanischen Eigenschaften im Verein mit Farbbeständigkeit und Korrosionsfestigkeit diesen Legierungen hohe Bedeutung zukommen lassen, weil wir durch sie in den Stand gesetzt werden, dem Wunsche nach einem einfach zu verarbeitenden Ersatzmetall namentlich in Bezug auf die Kronen- und Brückentechnik weitgehendst nachzukommen. Zudem haben sie noch den Vorteil der Billigkeit und geben gute kosmetische Erfolge.

Sinn des praktischen Teiles dieser Arbeit wird es sein, die bei den vorzunehmenden Korrosionsversuchen ermittelten Größen für Gold, Pallodont, Deufa, Würzburger Weißmetall und Checo-Legierung in gegenseitige Beziehung und in Beziehung zu Silber- und Kupferamalgam zu bringen, um daraus sowohl als auch aus der Farbbeständigkeit ein Maß für die Verwendungsmöglichkeit der Metalle in der Praxis zu gewinnen.

Unbedingt erforderlich zur Beurteilung eines Metalles in Bezug auf seine Verwendungsmöglichkeit als „Goldersatzmetall" in der Zahnheilkunde ist der Laboratoriumsversuch.

Man kann da prinzipiell zwei Wege wählen, einmal mit Hilfe eines Universalgalvanometers die Potientialdifferenz des entstehenden Stromes bei veränderter Entfernung der beiden Elektroden in verschiedenen Elektrolyten direkt messen und aus der Größe der Potentialdifferenz Rückschlüsse auf die Verwendungsmöglichkeit des Metalls ziehen. Ein anderer Weg besteht darin, daß man aus den zu untersuchenden Materialien Versuchsplatten herstellt, die Oberfläche dieser Platten bestimmt, ihr Gewicht möglichst genau festgestellt und sie dann für eine Reihe von Wochen verschiedenen Elektrolyten im Brutschrank aussetzt. Nach Beendigung der Versuche werden die Werkstücke wiederum genau gewogen und aus dem Gewichtsverlust während der Versuchszeit, bezogen auf die eingetauchte Oberfläche, wird das Maß gewonnen, das über die Brauchbarkeit des Metalles entscheiden soll. Dieser letzte Weg scheint vor dem erstgenannten mancherlei Vorteile zu haben; Polarisierung, Depolarisationserscheinungen, die wechselnde Größe des inneren Widerstandes des Speichels sind Erscheinungen, die geeignet sind, das Bild der Untersuchung bei Anwendung des ersten Verfahrens zu trüben.

Der zweite Weg, aus dem Gewichtsverlust der Versuchsplatten relative Größen für die Korrosion zu ermitteln, scheint nicht nur direkter als der andere zu sein, sondern gibt auch dem Praktiker eher ver-

gleichende Maße, mit denen er etwas anfangen kann. Diese Erwägungen waren daher bestimmend für die Wahl des Brutschrankversuches.

Das Gießen und die Herstellung der Versuchsplatten.

Das Würzburger Weißmetall:

Nach Gröschels Angabe besteht die unter dem Namen „Esge-Silbergußlegierung (Würzburger Weißmetall)" eingeführte Legierung aus ca. 54 % Silber und 46 % Zinn. „Die Bestimmung der Brinellhärte . . . ergab bei einem Kugeldurchmesser von 5 mm und einer Einwirkungsdauer von 35 Sekunden des 62,5 kg betragenden Druckes im Mittel 33 kg/mm². Die Kugelfallprüfung ergab bei einem Gewicht des Fallbärs von 0,430 kg und einer Fallhöhe von 0,2 m Werte von 0,2 bis 0,23 kg/mm³".

Nachdem die Werkstücke unter Benutzung abgestandenen, stubenwarmen Wassers eingebettet worden waren, wurden die Küvetten bis zur restlosen Entfernung des Wachses bis zur Rotglut geglüht und dann abgekühlt. Zum Guß selbst wurde die Degussa-Tiegelschleuder benutzt. Die Konstruktion der Schleuder ermöglicht das indirekte Erhitzen des Gußgutes durch Einsetzen in einen Kohletiegel, wobei durch die Wärmespeicherung der Kohle auch eine gleichmäßige Erwärmung gewährleistet wird. Dann schien sie für das Gießen des zur Verwendung gelangten Würzburger Weißmetalls auch aus dem Grunde geeignet, weil die erkaltete Hohlform bei Erhitzen des Kohletiegels von der Flamme so gut wie gar nicht getroffen wird, was gegenüber der sonst üblichen Gußmethode mit der Siriusschleuder von Vorteil ist. Ferner ermöglichte die Einführung eines Pyrometerrohres in den Kohletiegel die Messung der Temperatur des Metalls von Beginn der Erwärmung an bis unmittelbar vor dem Guß, wodurch eine Überhitzung sicher zu vermeiden war. Der „Schmelzpunkt" des Metalls wird von der Herstellerfirma auf ca. 600 Grad angegeben. Vermutlich handelt es sich bei der Angabe dieser Temperatur um eine reine Erfahrungstatsache, denn der angegebene „Schmelzpunkt" findet weder durch Gröschel noch durch das von Fenchel über Silber—Zinn gegebene Zustandsdiagramm eine Deutung. Um einerseits das Metall nicht zu überhitzen, andererseits noch sicher beim Guß ein Abschrecken über 480 Grad zu erzielen, um den α Mischkristall zu erhalten (diese Temperatur ist nach dem oben erwähnten Zustandsdiagramm die Grenze der aus Ag_3Sn und reinem Silber bestehenden α Mischkristalle, bei Silber-Zinnlegierungen, die 82 % Silber abwärts bis 48 % Silber

enthalten), wurde als Gußtemperatur 560—580 Grad gewählt. Die Erwärmung des Gußgutes fand langsam genug statt, um die bei zu schnellem Erwärmen etwa auftretenden Temperaturschwankungen innerhalb des Tiegels zu vermeiden. Die Küvette zeigte unmittelbar nach dem Guß eine Temperatur, die als handwarm zu bezeichnen war und die ca. 60 Grad betragen haben dürfte. Dabei ist zu bedenken, daß es sich hierbei eigentlich um die Temperatur des Eisenblechringes handelt; daraus folgt, daß die Einbettmasse selbst sich während der Dauer des Erhitzens kaum erwärmt haben kann oder doch nur so wenig, daß es nicht mehr in den Kreis der Betrachtung zu ziehen ist.

Die zu den Versuchen verwendeten Platten hatten eine Größe von rund 10 zu 18 zu 3 mm. Sie zeigten nach dem Entfernen der Einbettmasse ein schönes, silberhelles Aussehen, waren manchmal ganz leicht hellgelb angelaufen und das dann wiederum nur an einigen Stellen. Die Platten wurden zunächst auf das ungefähre Maß winklig gefeilt, dann wurden die Flächen mit Sandpapier verschiedenen Kornes so weit bearbeitet, bis alle Unebenheiten verschwunden waren und man zur Hochglanzpolitur schreiten konnte. Das Metall ließ sich sehr gut verarbeiten und polieren.

Das Deufa-Metall:

Von der Tatsache ausgehend, daß das Silber im Munde Schwefelsilber bildet und die silberhaltigen Legierungen sich daher verfärben, wurde von A s c h e r m a n n eine silberfreie Legierung in die Zahnheilkunde eingeführt, die den Namen „Deufa-Metall" trägt und deren Komponenten Platin, Antimon und Zinn sind. „Die Bestimmung der Brinellhärte (Kugeldurchmesser 5 mm, Druckkraft 62,5 kg, Einwirkungsdauer 35 Sekunden) ergab Durchschnittswerte von 39,4—29,3 kg/cm².“ Diese Legierung soll nach Angabe ferner nur eine ganz minimale Kontraktion (bei kalt eingebetteten Stücken ¼ bis ½ %, bei ca. 50 Grad warmer Einbettungsmasse praktisch 0) und geringere Korrosionsverluste aufweisen, als unter gleichen Bedingungen Silberzinn oder Edelamalgame zeigen. Der geringe Plantinzusatz soll offenbar ein kleines Korn bedingen.

Der Guß der Versuchsplatten von denselben Ausmaßen 10:18:3 mm vollzog sich in der gleichen Weise wie der des Würzburger Weißmetalls. Besondere Beachtung erforderte lediglich der tiefere Schmelzpunkt von ca. 300 Grad. Auch diese Versuchsplatten zeigten nach Entfernung der Einbettmasse eine angenehme, schöne silberhelle Farbe, die ganz leicht ins Gelbliche hinüberspiegelte. Bei der Bearbeitung mit Feile und Schmirgelleinwand hatte man den Eindruck, daß die Ver-

suchsplatten etwas weicher waren als die des Würzburger Weißmetalls. So konnte man wohl mit einer aus Würzburger Weißmetall hergestellten Versuchsplatte eine solche aus Deufa-Metall anritzen, nicht aber umgekehrt. Es dürfte sich praktisch aber wohl nur um Nuancen in der Verschiedenheit der Härte der beiden Metalle handeln. Auch das Deufa-Metall ließ sich gut bearbeiten.

Die Checo-Legierung:

Die Checo-Legierung Nr. 47, heute auch als Blech mit einem Speziallot lieferbar, ist die von Schönbeck zusammengestellte Edellegierung und besteht aus 87—89 % Ag, 9—11 % Sn, ¾—1 % Pt. Ihre Verarbeitung erfordert schon einige Übung, will man gute Resultate erzielen. Der Schmelzpunkt dieser Legierung liegt bei 860 Grad. Der Guß der Platten erfolgte in der oben angegebenen Weise. Besonderen Wert legte man auf das langsame Abkühlen nach dem Guß. Es geschah in der Weise, daß sofort nach erfolgtem Guß die heiße Küvette in den Degussamuffelofen, der praktischerweise auch zum Vorwärmen der Küvette diente und zur Zeit des Einbringens noch eine Temperatur von rund 450 Grad zeigte, gebracht und dort bis zur völligen Erkaltung belassen wurde. Die Versuchsplatten aus Checolegierung ließen sich sehr gut bearbeiten und auf Hochglanz polieren; sie erwiesen sich beim Anritzen dem Würzburger Weißmetall und dem Deufa-Metall gegenüber als überlegen. Die Platten waren nach der Politur von angenehmer, silberheller Farbe, ihre durchschnittliche Größe betrug 10,5:18,5:0,9 mm.

Die Herstellung der Amalgamplatten:

Die ferner zur Untersuchung gelangten Blöcke aus Amalgam hatten die Durchschnittsmasse von 18:10:2 mm. Die Herstellung wurde so vorgenommen, daß 5 bis 6 Platten aus rosa Wachs in den Boden einer Kautschukküvette in gewöhnlichen Gips eingelassen wurden; dann wurde ein Gegenguß gemacht, die Wachsplatten entfernt und das Modell 24 Stunden offen zur Verdunstung des oberflächlichen Wassers stehen gelassen. Die Amalgame (Roeses Kupferamalgam und Frico-Silberamalgam) wurden mit einem Stopfer möglichst fest an die Wände der kleinen Hohlform gepreßt, und, nachdem die ganze Hohlform bis zum Rande aufgefüllt worden war, kam die Küvette unter eine Presse und wurde dort für ganz kurze Zeit einem stärkeren Druck ausgesetzt. Der Erfolg dieser Methode war der, daß die anfänglich befürchtete Bildung von Einschlüssen und die dadurch bedingte Porosität der Platten völlig unterblieb. Die Amalgamblöcke zeigten makroskopisch ein ebenso schönes Gefüge wie die gegossenen

Platten aus den Goldersatzmetallen. Nach 24 Stunden wurden die Platten aus dem Gips entfernt und in der üblichen Weise bearbeitet. Das Kupferamalgam war bedeutend weicher in der Bearbeitung als das Silberamalgam, zeigte aber eine überraschend hohe Polierfähigkeit.

Das Pallodont:

Das Pallodont, ein vergütbares Weißgold, dessen Gefüge aus einer unterbrochenen Reihe von Mischkristallen bestehen und Korrosionsfestigkeit aufweisen soll, ist ein der Zahnheilkunde neues Metall. Nach Angabe werden 3 verschiedene Qualitäten geliefert, die folgende Werte aufweisen sollen:

Pallodont I (als Kronengold, entspricht den 20—22 kar. Golden)
S. P. 1120—1050 C Härte 60 kg/mm² Festigkeit 29 kg/mm²

Pallodont II (f. Gußfüllg., Brückenglieder, entspr. d. 18 kar. Gold)

Schmelzintervall	Härte	Festigkeit	Dehnung
1110—1040 C	kg/mm²	kg/mm²	
weich	95,0	35,0	30 %
vergütet	138,0	48,0	20 %

Pallodont III (für Bügel, Klammern, Stifte usw.)

Schmelzintervall	Härte	Festigkeit	Dehnung
1030—980 C	kg/mm²	kg/mm²	
weich	107,0	42,0	20 %
vergütet	185,0	85,0	8 %

Zur Feststellung der Farbbeständigkeit und Korrosionsfestigkeit wurden von Pallodont I Bleche von der Größe 17:10 mm angefertigt und auf Hochglanz poliert. Die Politur gelang sehr gut, so daß die Werkstücke eine angenehme Farbe von spiegelndem Glanze aufwiesen.

Die Untersuchung der vergütbaren Pallodont-Legierungen vollzog sich im Munde des Patienten als Kronen und Gußfüllungen, wodurch bei den jeweils gegebenen Mundverhältnissen die Farbbeständigkeit geprüft werden sollte.

Der Vollständigkeit halber und um ein besseres relatives Maß für die Korrosion zu bekommen, wurden auch **Gold**-Blechstreifen von der Größe 18:10 mm mit eingesetzt und zwar auch im Kontakt mit den Ersatzmetallen.

Wie eingangs erwähnt, wurden auch Kronen gegossen, deren Ring aus Stahl bestand und deren Deckel von Deufa aufgegossen war. Die Herstellung einer Krone erfolgte so, daß, nachdem der Ring an dem den Deckel tragenden Teile in einer Tiefe von ca. 1 mm dicht bei dicht

eingeschnitten und jedes so mobilisierte Teilchen nach innen gebogen worden war, um Retentionen für den anzugießenden Deckel zu bilden, die Krone wie gewöhnlich modelliert und eingebettet worden ist. Besondere Beachtung erforderte nur das Austreiben des Wachses, weil die Küvette nicht wie gewöhnlich erhitzt werden darf, will man die Korrosionsfestigkeit des Stahlringes nicht gefährden. Infolgedessen wurde bei kleiner Flamme das Wachs ausgetrieben und das Trocknen der Hohlform auf einen langen Zeitabschnitt ausgedehnt. Der Erfolg war, daß der Stahlring völlig blank nach dem Guß aus der Form kam. Nachdem die Küvette erkaltet war, wurde nach den für Deufa geltenden Vorschriften gegossen. Drei Phantomkronen wurden in den Brutschrankversuch mit einbezogen.

Die Anordnung der **Versuchsreihe** war folgende:

Nachdem die Werkstücke auf Hochglanz poliert worden waren, wurden sie anschließend in Alkohol entfettet und gesäubert, kurz durch die Flamme gezogen und sofort in einen Exsiccator, in dem sich Calcium chlorat. sicc. befand, gebracht, wo sie 24 Stunden verblieben. Die hierzu notwendigen Manipulationen fanden mit Hilfe einer Quarz- bezw. Knochenpinzette statt, einmal, um die so vorbehandelten Stücke nicht noch einem Metallkontakte auszusetzen, zum andern, um keine Schrammen durch das härtere Material des Greifers auf den Probestücken zu erzeugen.

Die dem Exsiccator entnommenen Stücke wurden dann sofort, nachdem sie bis auf die vierte Dezimale genau abgewogen worden waren, folgenden acht Elektrolyten ausgesetzt:

I. 1 % Milchsäure,
II. 1 % Natriumsulfidlösung,
III. 0,25 % Kochsalzlösung,
IV. 1 % Essigsäure,
V. Gemisch, bestehend aus 1 % Milchsäure und 0,25 % Kochsalzlösung zu gleichen Teilen,
VI. Künstl. Speichel

Kaliumchlorid	0,24
Natriumphosphat	0,20
Kochsalz	0,15
Calciumchlorid	0,15

in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit 25 ccm Natriumsulfatlösung versetzt,

VII. } dem täglich erneuerten Speichel zweier Versuchspersonen
VIII. }

und zwar in der Weise, daß die Metalle Deufa, Würzburger Weißmetall, Checo, Pallodont und Gold allein in 10 ccm Lösung der 8 Elektrolyten, dann aber auch Deufa, Würzburger Weißmetall und Checo in Kontakt untereinander, ferner in Kontakt mit Gold, Silber- und Kupferamalgam gebracht wurden und letztere alle, sowie je eine Silber- und Kupferamalgamplatte in ebenso viel Lösung des Kochsalz-Milchsäuregemisches eintauchten. Der halbkugelig gestaltete Boden der mit einem Stopfen verschlossenen Reagensgläser bewirkte, daß die Platten von allen Seiten gleichmäßig von der Flüssigkeit umspült wurden. Die Gläser verblieben dann für 30 Tage im Brutschrank bei einer Temperatur von 37 Grad und wurden in kurzen Abständen, jeden zweiten Tag, auf Verfärbung der Versuchsstücke und des Elektrolyten, bezw. Niederschlägen in denselben, untersucht.

Die drei Stahlringkronen wurden dem Kochsalz-Milchsäuregemisch ausgesetzt.

Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden die Metalle mit aqua dest. abgespült, die Reaktionsprodukte mit einem Wattebausch von der Oberfläche der Probestücke entfernt, diese selbst in Alkohol geschwenkt, kurz durch die Flammen gezogen, in den Exsiccator gebracht und nach 24stündigem Verweilen sofort wieder bis auf die vierte Dezimale genau gewogen.

Die durch Korrosion verursachten Gewichtsveränderungen sind in den unten angeführten Tabellen und auch graphisch wiedergegeben worden. Gewichtszunahmen erklären sich in den Fällen, in denen das Werkstück nicht in Kontakt mit einem anderen stand, offenbar so, daß die zwischen Metall und Elektrolyt stattgehabten chemischen Reaktionen und als deren Folge ihre Reaktionsprodukte zu den Gewichtszunahmen führten.

Die Prüfung der Metalle in Bezug auf ihre Brauchbarkeit als sogenannte Goldersatzmetalle in der Zahnheilkunde, die nicht Messinglegierungen waren, sondern nach ganz bestimmten Gesichtspunkten zusammengestellte, gestaltete sich also so, daß im Laboratoriumsversuch ihre Korrosionsfestigkeit, auch in Kontakt mit anderen Metallen, zugleich aber auch ihre Farbbeständigkeit untersucht worden ist, während ihr Verhalten im Munde des Patienten sich nur auf die Prüfung der Farbbeständigkeit beschränken konnte. Sie fanden hierbei Verwendung als Gußfüllungen, Kronen, Kronen mit Anhänger und zweimal sogar als Frontzahnbrücken. Bei der Auswertung der Ergebnisse wird weniger Wert gelegt auf die Feststellung der obsoluten Größen als vielmehr auf die Ermittlung relativer Verhältnisse.

Das zur Untersuchung gelangte 22karätige **Gold** läßt beim Betrachten der beiden ermittelten graphischen Darstellungen leicht erkennen, daß es sich ausgezeichnet gehalten hat. Der höchste ermittelte Wert für seine Korrosion ist 0,42 mg/cm² in 1 %iger Essigsäure. Die Farbe blieb durchweg tadellos und unverändert bis auf das in 1%ige Natriumsulfidlösung eintauchende Probestück, das ein rotbraunes Aussehen annahm. In den Fällen, in denen es mit anderen Metallen in Kontakt gestanden hat, hat es sich, bis auf den Kontaktversuch mit Checo, durchweg verändert, und zwar derart, daß es einen grauen Überzug des in Lösung gehenden Metalls annahm, der nun seinerseits auch wieder Nuancen von blankem bis zu stumpfem, uneinheitlich dunkelgrau verfärbtem Aussehen annahm, wie z. B. bei Silberamalgam. So erklärt sich auch in den vier Fällen seine Zunahme an Gewicht.

Als zweitbestes rangiert **Pallodont.** Es weist als höchstes Maß an Korrosion nur 0,4 mg/cm² auf und hat seine Farbe bis auf das in Natriumsulfidlösung eintauchende Werkstück, das bei Beendigung des Versuches leicht gelblich-bräunlich verfärbt aussah, gar nicht verändert. Dieses Ergebnis widerspricht allerdings etwas den mit den vergüteten Pallodontlegierungen gemachten Erfahrungen im Munde des Patienten. Bereits beim Vergüten nämlich nimmt es einen dunkleren Farbton an, der im Munde des Patienten noch etwas nachdunkelt, namentlich an Lotstellen. Diese Nachdunkelung ist zurückzuführen entweder auf dunkle Palladiumoxyde, die sich bilden, wenn die Temperatur des Vergütens zu hoch gewählt worden war, was in unserem Falle aber nicht zutrifft, oder auf Oxyde des Kupfers, das in normaler Menge in dem in der Legierung enthaltenen Gold vorhanden ist, wie die Herstellerfirma berichtet. Die beim Vergüten etwa auftretenden Verfärbungen lassen sich durch Absäuern in verdünnter Schwefelsäure beseitigen.

Keineswegs würde man aber wegen dieses Schönheitsfehlers die sich sonst gut bewährende Legierung missen wollen, um so mehr, als diese Nachdunkelung gar nicht so störend wirkt und bei gründlicher Zahnpflege sich auf ein Minimum einschränken läßt. Das Metall läßt sich ebenso gut wie Gold verarbeiten.

Alsdann folgt die **„Checo-Legierung Nr. 47“.** Sie ist korrosionsfest, aber nicht farbbeständig. Durch die 1 %ige Natriumsulfidlösung ist sie bis blauschwarz in ihrer Farbe verändert worden, und braunblaurot durch den menschlichen Speichel, der allerdings keine konservierenden Zusätze enthielt, infolgedessen auch Zersetzungs- und Fäulniserscheinungen trotz des täglichen Wechsels aufwies. Nun ist dabei zu berücksichtigen, daß die zu den Versuchen benutzten Elekrolyten

bewußt hoch konzentriert genommen worden sind, weil ja hier eine lange Zeitspanne auf kurze Zeit zusammengedrängt ist, und daß selbst bei pathologischen Prozessen in der Mundhöhle niemals das Metall so lange dem gärenden Speichel ausgesetzt sein wird. Außerdem beseitigen eine gute Zahnbürste und Zahnpulver diese Verfärbungen ziemlich sicher, so daß schließlich ein ins Goldgelbe hinüberspielender Farbton das Resultat ist und gute kosmetische Erfolge erzielen läßt, auch bei Brückenzwischengliedern mit Facetten und Richmondkronen. Eine vor 9 Jahren in hiesigem Institut angefertigte Brücke, die also noch aus der Zeit stammt, als es noch kein Checoblech gab und man gezwungen war, für den Kronenring Goldblech zu nehmen, hatte zwei aus Checo hergestellte Zwischenglieder zwischen einer Goldvollkrone und einer Richmondkrone aus Gold, und es zeigte sich, daß weder die Checolegierung noch das Gold irgendwelche Verfärbungen aufwiesen, auch nicht an den Lötstellen.

Auch bei den Kontaktversuchen war es unverändert geblieben, wo es mit Gold in Berührung gestanden hatte, während es in Kontakt mit den anderen Metallen stärkere Verfärbungen zeigte. Bei Deufa, Würzburger Weißmetall und Salberamalgam waren die Kontaktflächen blank geblieben, zeigten jedoch sonst ganz schwache Anlauffarben am Rande oder schwache, leicht entfernbare gelbe Auflagerungen, während der Kontakt mit Kupferamalgam violette, zuckergußartig aussehende nicht oder nur schwer entfernbare Auflagerungen hervorrief.

Die für die Größe der Korrosion gewonnenen Maße halten sich mit 0,6 mg/cm² Zunahme in der Natriumsulfidlösung und mit 0,4 mg/cm² Abnahme beim Kontakt mit Gold in bescheidenen Grenzen. Die Checolegierung bereitet beim Verarbeiten keine Schwierigkeiten und ist außerdem im Hinblick auf ihre guten Eigenschaften bei der Verarbeitung als recht preiswert zu bezeichnen.

Die bei den Korrosionsversuchen ermittelten Größen für **Deufa** liegen vielfach, die bei Kontaktversuchen gefundenen sämtlich unter denen des Würzburger Weißmetalls. Die 1 %ige Milchsäure vermochte als am stärksten einwirkender Elektrolyt 1,75 mg/cm² Gewichtsverlust hervorzurufen, während im Kontaktversuch 8 mg/cm² Verlust beim Kontakt mit Kupferamalgam immerhin schon ein beträchtlicher Wert ist, der aber mit auf das Konto des Kupferamalgams kommt. Die bei demselben Versuch gefundene Zunahme von 7,2 mg/cm² beim Kupferamalgam erklärt sich so, daß das Kupferamalgam als das unedlere Metall von den beiden die in die Lösung gegangenen Metallionen der Deufalegierung in metallischer Form ausfällte, wodurch verhindert wurde,

daß sich zwischen Lösungsdruck und osmotischem Druck ein Gleichgewicht einstellen konnte, und so mußte andauernd neues Metall in Lösung gehen. Es zeigte sich bei den Kontaktversuchen, daß das Kupferamalgam imstande ist, sehr bald heftige Korrosionserscheinungen auszulösen und sie zu unterhalten, was auch durch die Erfahrungen in der Praxis bestätigt wird.

Bezüglich seiner Farbbeständigkeit ist zu sagen, daß das Deufametall seine Farbe, mit leichten schwarzen kleinen Flecken angefangen, hinüberwechselte in ganz leichte Anlauffarben. Im menschlichen Speichel wurde es außerdem schwach bräunlich verfärbt, eine Feststellung, die auch durch die Kontaktversuche bestätigt wurde, wobei es sich allerdings beim Kontakt mit Kupferamalgam stark braun verfärbte. Hier gilt das Gleiche, was von der Checolegierung in Bezug auf Verfärbung und Zahnpflege gesagt worden ist.

Das Metall läßt sich leicht verarbeiten und gut anpolieren, wenn es als Gußfüllung Verwendung gefunden hat. Zu Brückenarbeiten ist es, ebenso wie das Würzburger Weißmetall, nicht empfehlenswert, weil die den beiden Metallen fehlenden guten mechanischen Eigenschaften ein starkes Modellieren der Prothese erfordern und ihr ein plumpes Aussehen geben. Ebenso wenig ist die bereits erwähnte Methode der Herstellung von Kronen mittels Stahlringes empfehlenswert, weil sich einmal der Stahlring nicht so schön an den präparierten Stumpf anschmiegt wie z. B. ein Pallodont- oder Checoblechring, zum anderen, weil der Ring mit dem Deckel nicht verlötet werden kann. Bedenkt man, daß man für fast denselben Herstellungspreis auch eine Checokrone anfertigen kann, dann gibt man letzterer den Vorzug. Dagegen eignet es sich gut zur Herstellung von Gußfüllungen. Will man diese mit Stift anfertigen, so muß man allerdings, falls man den Stift mit angießen will, den Kanal vorher gut erweitern, damit der zu gießende Stift genügend große Dimensionen bekommt.

Beim **Würzburger Weißmetall** liegen die Verhältnisse nicht ganz so günstig wie bei Deufa. Im Gemisch von 0,25 %iger Kochsalzlösung und 1 %iger Milchsäure erreichte es seinen höchsten Wert, nämlich einen Verlust von 1,7 mg/cm², der bei den Kontaktversuchen mit Kupferamalgam sogar auf 12 mg/cm² stieg. Damit hat es von den zur Untersuchung gelangten Ersatzmetallen den höchsten Verlust an Korrosion aufzuweisen. Hinsichtlich seiner Farbbeständigkeit ist zu sagen, daß bei den Versuchen auftretende kleine schwarze Flecken und vom Rande her sich einstellende Anlauffarben, die oft noch mit einem schmutziggelben leicht entfernbaren Niederschlag überzogen waren, das Bild beherrschten. Im

Speichel nahm es schwach bräunliche Farbe an. Während es sich im Kontakt mit Gold nur unwesentlich veränderte, wies es bei den anderen Metallen regelmäßig ernstere Veränderungen in Gestalt von auftretenden Anlauffarben, ja im Kontakt mit Kupferamalgamen sogar leichte Anfressungen und stärkere Korrosion auf. Im Munde des Patienten fanden sich bei den Kontrollen nur leichtere Farbveränderungen. Entweder war die Gußfüllung blind geworden oder sie hatte, selbst bei Anwesenheit noch anderer Metalle, eine Tönung ins Gelbliche.

Verarbeiten läßt sich das Würzburger Weißmetall ebenso gut wie Deufa; es zeigt eine hohe Polierfähigkeit und ist für Gußfüllungen gut verwendbar. Allerdings würde man auch das Gleiche wie bei Deufa in Bezug auf seine Verwendbarkeit zu Brücken und Gußfüllungen mit Stiften zu sagen haben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch diese Reihenversuche dargelegt worden ist, daß man sehr wohl imstande ist, sich in sehr vielen Fällen vom Golde loszusagen, was auch in volkswirtschaftlichem Sinne zu begrüßen ist. Das Bedürfnis nach Goldersatzmetallen hat solche entstehen lassen, die nicht die Farbe, wohl aber viele seiner sonstigen schätzenswerten Eigenschaften mit dem Golde gemeinsam haben, so die Korrosionsfestigkeit und die leichte Verarbeitbarkeit. Dies gilt von den zur Untersuchung gelangten Edelmetallegierungen Pallodont und Checo. Sie eignen sich beide vorzüglich zur Anfertigung von Kronen und Brücken und Gußfüllungen. Wenn man bedenkt, daß es dank ihrer Preiswürdigkeit gelingen wird, manchen sonst der Zange verfallenden Zahn durch Überkronung noch zu erhalten, nimmt man die eintretende geringe Verfärbung gern in Kauf und empfiehlt zu ihrer Einschränkung intensive Mundpflege. Wenn man den Mund vorher auf etwa vorhandene stark korrodierende Füllungen hin untersucht hat, so auch auf Anwesenheit von Kupferamalgamfüllungen, wird man vor Überraschungen bewahrt bleiben und hat außerdem die Gewißheit, den Patienten durch freiwerdende Blei- oder Kupfermengen, die in keinem der untersuchten Ersatzmetalle als Legierungsbestandteile vorhanden sind (mit Ausnahme des Kupferzusatzes zum Gold der Pallodontlegierung), nicht zu schädigen. Wenn man das Indikationsgebiet von Deufa und Würzburger Weißmetall auf Gußfüllungen beschränkt und die Metalle richtig behandelt hat, wird man auch hier mit zufriedenstellenden Erfolgen zu rechnen haben.

Wir haben gesehen, daß die Frage der sogenannten Goldersatzmetalle in ihrer Entwicklung bis zum heutigen Stande gut 50 Jahre gebraucht hat, und daß manche Irrwege beschritten worden sind,

sicherlich auch deshalb, weil man nicht gewillt war, frühzeitig genug den Laboratoriumsversuch einzuschalten. Es bleibt zu hoffen, daß es durch die Bemühungen, eine dem Golde möglichst in allen Eigenschaften gleichkommende Legierung zu schaffen, gelingen möge, uns in dieser Beziehung in der Goldfrage vom Auslande unabhängig zu machen, dem Patienten aber die Möglichkeit zu geben, sich auch in schlechteren Zeiten durch rechtzeitigen Erwerb einer Prothese, die außerdem alle Eigenschaften einer aus den Edelmetallen hergestellten aufweist, seine Gesundheit zu sichern.

✡

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Heinroth, für Überlassung dieser Arbeit und ihre stete Förderung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.

Literaturangabe.

Aschermann, Deufa-Metall oder Silberzinn? Zahnärztl. Rdsch. 1932, H. 35.

Creutzfeldt, W. H., Korrosionsforschung vom Standpunkt der Metallkunde, Sammlung Vieweg 1924, H. 74.

Dirks, Über eine neue Methode zur Verhütung der Korrosion unedler Materialien in der Mundflüssigkeit. Zahnärztl. Rdsch. 1918, Seite 50.

Fenchel, Metallkunde, Ein Lehr- und Handbuch für Zahnärzte, 1911.

Fenchel, Die Verwendung unedler Metalle im Munde, Zahnärztl. Rdsch. 1922, Seite 341.

Gröschel, Untersuchungen über die Verwendungsmöglichkeit einer Silberzinnlegierung zu Gußzwecken. Zahnärztl. Rdsch. 1932, H. 3.

Gross, Bleivergiftung durch Tragen einer Zahnbrücke aus Ersatzgold. Zahnärztl. Rdsch. 1932, H. 3.

Grünfeld, Bleivergiftung durch Tragen einer Zahnbrücke aus Ersatzgold. Zahnärztl. Rdsch. 1932, H. 9.

Heintz, Ein Ersatz für Goldkronen ohne Verwendung von sogenanntem Ersatzmetall. Zahnärztl. Rdsch. 1932, H. 32.

Kerkhoff, Ein Ersatz für Goldkronen ohne Verwendung von sogenanntem Ersatzmetall. Zahnärztl. Rdsch. 1932, H. 28.

Lippmann, Schädigungen durch elektrische Vorgänge im Munde bei metallenem Zahnersatz. Deutsche Medizin. Wchschr. 1930, Nr. 33, Seite 1394.

Pfaff, Erfahrungen und Erfolge mit dem Checometall. Deutsche Zahnärztl. Wchschr. 1923, Nr. 17.

Pollitt, Allan A., Die Ursachen und die Bekämpfung der Korrosion, 1926.

Schönbeck, Kurzer Leitfaden der zahnärztlichen Metallkunde, 1931.

Schönbeck, Über die Bewertung der Legierungen als Prothesenmaterial in der Zahnheilkunde. Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde, 1921, Seite 340.

Sikora, Kombination von Gold und Stahl. Zahnärztl. Rdsch. 1932, H. 17.

Sikora, Ein Ersatz für Goldkronen ohne Verwendung von sogenanntem Ersatzmetall. Zahnärztl. Rdsch. 1932, H. 32.

Technische Blätter, Korrosionsbeständiges Leichtmetall. Beilage zur Wochenschrift der Deutschen Bergwerkszeitung, 1933, Nr. 32, Seite 427.

Ullmann, Seltene und neuartige Formen der Leukoplakie. Wiener klin. Wochenschr. 1932, Nr. 27, Seite 840.

Wannenmacher, Über die Verwendungsmöglichkeit einiger Metalle und Legierungen zur Herstellung von Zahnersatz mit besonderer Berücksichtigung ihrer Korrosion. Zeitschr. für Zahnärztl. Materialkunde und Metallurgie, 1925, H. 2 und 3.

Zehle, Über vergleichende Korrosionsversuche an sogenannten Goldersatzmetallen in der Zahnheilkunde. Diss. Freiburg, 1924.

Ziebe, Schädigungen durch elektrische Vorgänge im Munde bei metallenem Zahnersatz. Deutsche Mediz. Wochenschr 1930, Nr. 51.

		Deufa	Würzb. W. M.	Ch
in Kontakt mit Deufa	V		1,2 Kontaktfl. blank, sonst leichte Anlauffarben	/ / Ko son lei far
	Z			
	E		ganz trübe, gelber Bodensatz	gelbe
in Kontakt mit Würzb. W. M.	V	0,41 Kontakt blank, sonst matt, Rücks. l. Anlauffarb.		lei Ra gel + 0,09 far
	Z			
	E	ganz leicht trübe, gelblich. Bodensatz		ga gelbli
in Kontakt mit Checo	V	1,4 Kontakt blank, sonst matt, Rand leicht schwarz gesprenkelt	2,04 Kontakt blank, sonst etwas blind	
	Z			
	E	trübe, gelber Bodensatz	ganz leicht getrübt	
in Kontakt mit Gold	V	0,13 Kontakt blank, schwarz gesprenkelt	1,13 blank	0,4 völl
	Z			
	E	gelb trübe, schwach. Bodensatz	schwachgelb, trübe	unv
in Kontakt mit Ag.-Am. (Silberamalgam)	V	1,3 Kontakt blank, Rand gelbl. beschlagen, sonst schw. gesprenk	1,4 Kontakt blank, matt, abwischb. gelber Belag, Anlauffarben	0,12 Kor obe gel Auf
	Z			
	E	gelblich trübe, Bodensatz	trübe, geringer Bodensatz	schwa
in Kontakt mit Cu.-Am. (Kupferamalgam)	V	8,0 Kont. schwarz, sonst stark dunkelbraun	12,1 stark korrod., Anfressungen, matte Anlauffarben	Kor sonst arti + 1,5 Auf
	Z			
	E	trübe, starker Bodensatz	milchig, trübe	blaugr Nied

V = Verlust } in mg/cm² Oberfläche
Z = Zunahme } nach 30 Tagen

	Gold		Ag.-Am.		Cu.-Am.	
t blank, anz Anlauf-	+	0,37	0,41	blind, leicht korrodiert	+ 7,2	gleichmäßig blind, dunkelgrau
e, densatz	gelblich trübe, schw. Bodensatz		gelblich trübe, gelber Bodensatz		milchig trübe, starker Bodensatz	
lind, am rötlich- Anlauf-	+	0,05	0,56	blind, ganz leichte Anlauffarben	— 12,8	Kontakt hellere Flecken, sonst stumpfgrau
eicht getrübt	schwach gelblich, gelber Bodensatz		trübe, geringer Bodensatz		milchig trübe	
	0,19	völlig blank,	1,04	blind mit schwachen Anlauffarben	/ /	Kontakt grau m. violettem Rand stark korrodiert rostfarben
	unverändert		schwach trübe		blaugrün, schw. Niederschlag	
blank			2,2	blind, am Rande gelbe Auflagerungen, Anlauffarben	0,24	Kontakt blank, Rand violett. rostfarben, korrodiert
ndert			trüber gelber Bodensatz		blaugrün, klar	
t blank, Rand tt durch erung	+	0,75	Kontakt dunkelgrau, sonst blank, m. l. Anlauffarben			
trübe	trüber gelber Bodensatz					
t blank, ckerguß- violette erungen	+	0,13	Kontakt blank, sonst rotbraun, violett zuckergußart. überstr.			
schw. hlag	blaugrün, klar					

E = Aussehen des Elektrolyten
(0,25 % Na Cl + 1 % Milchsäure

		1 % Milchsäure	1 % Na_2S	0,25 % Na Cl	1 % Essigsäu
Deufa	*V*	1,75	0,39	—	0,76
	M	schwarz gesprenkelt, leichte Anlauffarbe	matt	leicht korrodiert, blank	unten Anlauffar leicht gesprenk
	E	milchig, gelbweißer Bodensatz	klar	milchig, trübe	leicht getrübt
Würzburger	*V*	1,3	0,4	0,04	1,1
	M	blind, leichte Anlauffarbe	schwach gefleckt	schwarze Flecken, korrodiert	Anlauffarbe, gel abwischb. Nieders
	E	schwach gelb, klar	klar	milchig trübe	milchig
Checo	*V*	0,1 +	0,6 +	—	0,2 +
	M	unverändert	grau bis tiefschwarz korrodiert	völlig blank	völlig blank
	E	unverändert	klar	völlig klar	völlig klar
Gold	*V*	0,14	0,3	0,15	0,42
	M	blank	in toto gelblich-bräunlich verfärbt	völlig blank	völlig blank
	E	klar	klar	klar	klar
Pallodont	*V*	0,4	0,4	0,03	0,08
	M	völlig blank	schwach gelblich	völlig blank	völlig blank
	E	klar	ganz schwach gelblich	klar	klar
	V				
	M				
	E				

V = Verlust
mit + Zeichen = Zunahme } in mg/cm² Oberfläche

M = Aussehen de

E = Aussehen de

	0,25 % Na Cl + 1 % Milchsäure	Speichel (künstl.)	Speichel (E)	Speichel (R)
	0,19	—	—	0,09
	schwarz gespr. gelb. abwischb. Niederschl.	blank	gelbbraun gefärbt m. dunkleren Flecken	blank, vereinzelt bräunliche Flecken
	gelblich, trüber Bodensatz	klar	—	—
	1,7	—	0,11	0,17
	matt, Anlauffarben	blank	Anlauffarbe bis dunkelbr. verfärbt,	blank, schwach bräunlich verfärbt
	gelber Bodensatz	klar	—	—
	0,1	0,15	0,13	0,1
	sehr schwache dunkle Anlauffarbe	völlig blank	blaurot bis dunkelbraun verfärbt	braun bis blau fleckig verfärbt
	klar	klar	—	—
	0,4	0,24	0,05	0,08
	völlig blank	völlig blank	völlig blank	völlig blank
	klar	klar	—	—
	—	—	0,09	0,09
	völlig blank	völlig blank	an einer Ecke weiß gefleckt, sonst blank	blank
	klar	klar	—	—
	Ag 1,4 Cu 0,4			
	Ag blind, gelbl. An- Cu rostfarben lauff.			
	Ag gelblich Cu blaugrün			

Metalls } nach 30tägiger Versuchsdauer.
Elektrolyten }

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Richard Brauer, wurde am 4. Dezember 1907 in Briesen in Westpreußen, jetzt Polen, geboren. Nach dreijährigem Vorschulbesuch kam ich 1917 in das dortige Realgymnasium und verblieb daselbst bis 1919. Da unsere Heimat an Polen abgetreten wurde, mußten wir sie verlassen und verzogen nach Merseburg. Dort besuchte ich bis 1923 die Mittelschule. Da ich Ingenieur werden wollte, betätigte ich mich drei Jahre als Volontär in einer Maschinenfabrik und besuchte darauf bis 1927 die Gewerbehochschule in Köthen. Um das Abiturientenexamen abzulegen, ging ich anschließend auf die Oberrealschule in Halle und bestand am 11. März 1929 die Reifeprüfung. Nach einem einsemestrigen Studium des Maschinenbaufaches an der Technischen Hochschule in Danzig begann ich im Wintersemeste 1929 das zahnärztliche Studium an der Universität Halle, bestand dort am 22. April 1931 die Vorprüfung und am 15. Mai 1933 das zahnärztliche Staatsexamen.